

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 37/02, C07C 51/255	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/37967 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. September 1998 (03.09.98)
---	-----------	---

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00778

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Februar 1998 (12.02.98)

(30) Prioritätsdaten:
197 07 946.6 27. Februar 1997 (27.02.97) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-
TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEIDEMANN, Thomas
[DE/DE]; Friedrichstrasse 15, D-69469 Weinheim (DE).
CIMNIAK, Thomas [DE/DE]; Königsbacher Strasse
128, D-67067 Ludwigshafen (DE). ULRICH, Bernhard
[DE/DE]; Auf dem Heyer 28, D-67278 Bockenheim (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT;
D-67056 Ludwigshafen (DE).(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, SG, US, europäisches
Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

*Mit internationalem Recherchenbericht.**Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.*(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SHELL CATALYSTS FOR CATALYTIC GAS-PHASE OXIDATION OF AROMATIC
HYDROCARBONS(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHALENKATALYSATOREN FÜR DIE KATALYTISCHE GAS-
PHASENOXIDATION VON AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing gas-phase catalysts gasphase oxidation of aromatic hydrocarbons into carboxylic acids and/or carboxylic acid anhydrides upon whose carrier material a coating containing catalytically active metal oxide is applied in form of a shell, wherein a powder is initially produced from a solution and/or suspension of catalytically active metal oxides and the precursor compounds thereof or simply the precursor compounds in the presence or absence of auxiliary agents in order to produce the catalyst. Said powder is then applied, in the form of a shell, to the carrier in the presence or absence of auxiliary agents after or without previous conditioning and without previous thermal treatment to produce the catalyst. The carrier which is thus coated undergoes thermal treatment in order to produce catalytically active metal oxides.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, auf deren Trägermaterial eine katalytisch aktive Metalloxide enthaltende Schicht schalenförmig aufgebracht ist, in dem aus einer Lösung und/oder einer Suspension der katalytisch aktiven Metalloxide und deren Vorläuferverbindungen oder allein dieser Vorläuferverbindungen in An- oder Abwesenheit von Hilfsmitteln für die Katalysatorherstellung zunächst ein Pulver hergestellt wird, das anschließend in An- oder Abwesenheit von Hilfsmitteln für die Katalysatorherstellung auf dem Träger nach oder ohne vorausgegangener Konditionierung, ohne vorausgegangene Wärmebehandlung zur Erzeugung der katalytisch aktiven Metalloxide schalenförmig aufgebracht und der auf diese Weise beschichtete Träger einer Wärmebehandlung zur Erzeugung der katalytisch aktiven Metalloxide unterzogen wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen

5 Beschreibung

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, auf deren Trägermaterial eine Schicht aus katalytisch aktiven Metalloxiden schalenförmig aufgebracht ist sowie ein Verfahren für die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Festbett, bei erhöhter Temperatur und mittels einem oder mehreren, in Schichten angeordneten Schalenkatalysatoren, auf deren Trägermaterial eine Schicht aus katalytisch aktiven Metalloxiden schalenförmig aufgebracht ist.
- 20 Bekanntermaßen wird eine Vielzahl von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden technisch durch die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, den Xylolen, Naphthalin, Toluol oder Durol, in Festbettreaktoren, vorzugsweise Rohrbündelreaktoren, hergestellt. Dabei werden
- 25 beispielsweise Benzoesäure, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Pyromellithsäureanhydrid gewonnen. Dazu wird im allgemeinen ein Gemisch aus einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, beispielsweise Luft und das zu oxidierende Ausgangsmaterial durch eine Vielzahl in einem
- 30 Reaktor angeordneter Rohre geleitet, in denen sich eine Schüttung mindestens eines Katalysators befindet. Zur Temperaturregelung sind die Rohre von einem Wärmeträgermedium, beispielsweise einer Salzschnmelze, umgeben. Trotz dieser Thermostatisierung kann es in der Katalysatorschüttung zur Ausbildung sogenannter "Heißer Flecken" (hot spots) kommen, in denen eine höhere Temperatur herrscht als im übrigen Teil der Katalysatorschüttung. Diese "hot spots" geben Anlaß zu Nebenreaktionen, wie der Totalverbrennung des
- 35 Ausgangsmaterials oder führen zur Bildung unerwünschter, vom Reaktionsprodukt nicht oder nur mit viel Aufwand abtrennbarer Nebenprodukte, beispielsweise zur Bildung von Phthalid oder Benzoesäure, bei der Herstellung von Phthalsäureanhydrid (PSA) aus o-Xylol. Des weiteren steht die Ausbildung eines ausgeprägten hot spots beim Anfahren einer Anlage einer zügigen Erhöhung der Beladung des dem Reaktor zugeführten Gases mit Xylol entgegen, da
- 40 ab einer bestimmten hot spot-Temperatur der Katalysator irreversibel geschädigt werden kann. Aus diesem Grunde kann die Xylolbeladung der Gaszufuhr beim Anfahren des Reaktors nur langsam, in

kleinen Schritten auf die verfahrensgemäß vorgesehene Xylobeladung erhöht werden, wobei diese schrittweise Beladungserhöhung sehr sorgfältig kontrolliert werden muß.

- 5 Zur Verringerung des Ausmaßes der durch hot spots-verursachten Nebenreaktionen wurde in der Technik dazu übergegangen, unterschiedlich aktive Katalysatoren schichtweise in der Katalysatorschüttung anzuordnen, wobei in der Regel der weniger aktive Katalysator so im Festbett angeordnet ist, daß das Reaktionsgasge-
- 10 misch mit ihm als erstes in Kontakt kommt, d.h. er liegt in der Schüttung zum Gaseintritt hin, wohingegen der aktivere Katalysator zum Gasaustritt aus der Katalysatorschüttung hin gelegen ist. Die unterschiedlich aktiven Katalysatoren in der Katalysatorschüttung können bei der gleichen Temperatur dem Reaktionsgas
- 15 ausgesetzt werden, es können die beiden Schichten aus unterschiedlich aktiven Katalysatoren aber auch auf unterschiedliche Reaktionstemperaturen thermostatisiert mit dem Reaktionsgas in Kontakt gebracht werden.
- 20 Als Katalysatoren haben sich für diese Oxidationsreaktionen sogenannte Schalenkatalysatoren bewährt, bei denen die katalytisch aktive Masse schalenförmig auf einem im allgemeinen unter den Reaktionsbedingungen inerten Trägermaterial, wie Quarz (SiO_2), Porzellan, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Siliciumcarbid, Rutil, Ton-
- 25 erde (Al_2O_3), Aluminiumsilikat, Magnesiumsilikat (Steatit), Zirkoniumsilikat oder Cersilikat oder Mischungen dieser Trägermaterialien aufgebracht ist. Als katalytisch aktiver Bestandteil der katalytisch aktiven Masse dieser Schalenkatalysatoren dient im allgemeinen neben Titandioxid in Form seiner Anatasmodifi-
- 30 kation Vanadiumpentoxid. Des weiteren können in der katalytisch aktiven Masse in geringen Mengen eine Vielzahl anderer oxidischer Verbindungen enthalten sein, die als Promotoren die Aktivität und Selektivität des Katalysators beeinflussen, beispielsweise in dem sie seine Aktivität absenken oder erhöhen. Als solche Promotoren
- 35 seien beispielhaft die Alkalimetalloxide, insbesondere Lithium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsiumoxid, Thallium(I)oxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Eisenoxid, Nickeloxid, Kobaltoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Silberoxid, Kupferoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid, Iridiumoxid, Tantaloxid, Nioboxid, Arsenoxid,
- 40 Antimonoxid, Ceroxid und Phosphorpentoxid genannt. Als die Aktivität vermindern und die Selektivität erhöhender Promotor wirken z.B. die Alkalimetalloxide, wohingegen oxidische Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphorpentoxid die Aktivität des Katalysators erhöhen, aber dessen Selektivität vermindern.

Zur Herstellung derartiger Schalenkatalysatoren wird nach den Verfahren von DE-A 1642938 und DE-A 1769998 eine wäßrige und/oder ein organisches Lösungsmittel enthaltende Lösung oder Suspension der Aktivmassenbestandteile und/oder deren Vorläuferverbindungen, welche im folgenden als "Maische" bezeichnet wird, auf das Trägermaterial in einer beheizten Dragiertrommel bei erhöhter Temperatur aufgesprüht, bis der gewünschte Aktivmassenanteil am Katalysatorgesamtgewicht erreicht ist. Beim Aufsprühen treten allerdings hohe Verluste auf, da erhebliche Mengen der Maische vernebelt und durch das Abgas aus der Dragiertrommel ausgetragen werden. Da der Aktivmasseanteil am Gesamtkatalysator im allgemeinen nur eine geringe Abweichung vom Sollwert haben soll, da durch die Menge der aufgebrachten Aktivmasse und die Schichtdicke der Schale Aktivität und Selektivität des Katalysators stark beeinflusst werden, muß der Katalysator bei der geschilderten Herstellungsweise häufig zur Bestimmung der aufgebrachten Aktivmassemenge abgekühlt, aus der Dragiertrommel entnommen und nachgewogen werden. Wird zu viel Aktivmasse auf dem Katalysatorträger abgeschieden, ist im allgemeinen eine nachträgliche, schonende Entfernung der zu viel aufgetragenen Aktivmassemenge ohne Beeinträchtigung der Festigkeit der Schale, insbesondere ohne Rißbildung in der Katalysatorschale, nicht möglich.

Weitere für Oxidationsreaktionen wichtige Katalysatorparameter, nämlich die makroskopische Struktur der Aktivmasse, beispielsweise deren Porosität und Porenradienverteilung, sowie die Aktivmassenzusammensetzung innerhalb der Aktivmassenschale, lassen sich nach den oben erwähnten Verfahren nur sehr schwierig gezielt beeinflussen. Die in DE-A 2212964 beschriebene Methode der sequentiellen Aufsprühung von Maischen verschiedener Zusammensetzung führt nicht zu definierten Aktivmassenzusammensetzungen innerhalb der Aktivmassenschale, da Chromatographieeffekte, die während der Aufbringung in der beheizten Dragiertrommel auftreten, zur unkontrollierbaren Ausbildung von Konzentrationsgradienten der Aktivstoffe in der Katalysatorschale führen, die eine uneinheitliche Zusammensetzung der Aktivmasse in der Katalysatorschale und in den einzelnen Katalysatorpartikeln zur Folge haben.

Gasphasenoxidationen an den oben geschilderten Schalenkatalysatoren finden nicht allein an der äußeren Oberfläche der Schale statt. Zur Erzielung einer für die vollständige Umsetzung der in technischen Verfahren angewandten hohen Beladungen des Reaktionsgases mit Edukt erforderlichen Katalysatoraktivität und -selektivität ist eine effiziente Nutzung der gesamten Aktivmassenschale des Katalysators und damit eine gute Zugänglichkeit des Reaktionsgases zu den in dieser Schale gelegenen Reaktionszentren notwendig. Da die Oxidation aromatischer Verbindungen zu Carbon-

- säuren und/oder Carbonsäureanhydriden über eine Vielzahl von Zwischenstufen vor sich geht und das Wertprodukt am Katalysator zu Kohlendioxid und Wasser weiteroxidiert werden kann, ist zur Erzielung eines hohen Umsatzes an Edukt unter gleichzeitiger Zurückdrängung des oxidativen Abbaus des Wertprodukts eine optimale Anpassung der Verweilzeit des Reaktionsgases in der Aktivmasse durch die Erzeugung einer geeigneten, makroskopischen Aktivmassestruktur in der Katalysatorschale erforderlich.
- 10 Des weiteren ist zu berücksichtigen, daß die Gaszusammensetzung an der äußeren Oberfläche der Aktivmassenschale nicht zwangsläufig auch der Gaszusammensetzung im Inneren der Aktivmasse entspricht. Vielmehr ist zu erwarten, daß die Konzentration an primären Oxidationsprodukten höher, die Edukt-Konzentration dagegen
- 15 niedriger ist, als an der äußeren Katalysatoroberfläche. Dieser unterschiedlichen Gaszusammensetzung sollte durch eine gezielte Einstellung der Aktivmassenzusammensetzung innerhalb der Aktivmassenschale Rechnung getragen werden, um zu einer optimalen Katalysatoraktivität und -selektivität zu gelangen.
- 20 EP-A 714 700 betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, der aus einem Trägerkörper und einer auf der Oberfläche des Trägerkörpers aufgebracht, katalytisch aktiven Oxidmasse besteht, bei dem man den Trägerkörper mit einer wäßrigen Lösung
- 25 einer bei Normaldruck oberhalb von 100°C siedenden, organischen Substanz als Haftflüssigkeit zunächst befeuchtet und danach durch in Kontakt bringen mit trockener, feinteiliger aktiver Oxidmasse an der Oberfläche des befeuchteten Trägerkörpers eine Schicht aktiver Oxidmasse anheftet und anschließend die Haftflüssigkeit aus
- 30 dem mit aktiver Oxidmasse beschichteten, befeuchteten Trägerkörper entfernt. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß es relativ hohen Arbeits- und Zeitaufwand erfordert und die Abriebfestigkeit der hergestellten Katalysatoren verbesserungswürdig ist.
- 35 DE-A 40 38 109 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit poröser Oberfläche und enger Oberflächenporenradialverteilung, sowie die Verwendung dieser Formkörper als Trägerkörper für die Fixierung bzw. Immobilisierung von Indikatoren,
- 40 von Katalysatoren, von Biomasse oder von Teilen der Biomasse. Die Formkörper werden mit kleinen, gleichförmigen Partikeln mit enger Partikelgrößenverteilung eines agglomerationsfähigen Materials ohne Anwendung von Druck, ohne Zusatz eines Bindemittels und bei Temperaturen unterhalb von 120°C beschichtet, so daß die zwischen
- 45 den kleinen, gleichförmigen Partikeln an der Oberfläche mit einer engen Porenradialverteilung bilden. Die Form und die Größe der Porenradialverteilung wird dabei durch die Größe der kleinen, gleichförmigen

- gen Partikel festgelegt, und die Porenradienverteilung wird durch die Partikelgrößenverteilung bestimmt. Dieses Verfahren hat ähnliche Nachteile, wie sie im Hinblick auf EP-A 714 700 dargelegt wurden. Darüber hinaus halten die auf diese Weise beschichteten
- 5 Formkörper den technischen und mechanischen Belastungen großtechnischer Verfahren zur Oxidation aromatischer Verbindungen nicht stand, wodurch sich die mechanische Stabilität im Dauerbetrieb verändert und ebenso die katalytischen Eigenschaften infolge thermischen Sinterns der aufgetragenen Beschichtungsmasse.
- 10 DE-A 40 38 109 enthält dementsprechend auch keine Ausführungen über die Anwendbarkeit der nach deren Verfahren beschichteten Formkörper in Verfahren zur großtechnischen Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen.
- 15 Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden zu finden, das sowohl die Vermeidung der geschilderten Nachteile des Aufsprüh-
- 20 verfahrens sowie anderer Beschichtungsverfahren des Standes der Technik als auch die Auftragung einer in engen Grenzen vorgegebenen Aktivmassemenge auf einfache Weise ermöglicht. Des weiteren sollte durch dieses Verfahren die makroskopische Aktivmassestruktur, also z.B. deren Porosität und Porenradienverteilung,
- 25 als auch die Aktivmassezusammensetzung über die Dicke der Katalysatorschale beeinflussbar sein und es auf diese Weise ermöglicht werden, Katalysatoren mit verbesserten Eigenschaften, wie verbesserter mechanischer Stabilität und/oder verbesserter Aktivität und/oder Selektivität, insbesondere auch während der
- 30 Anfahrphase bis zur Erreichung des Vollastbetriebes einer Anlage zur Gasphasenoxidation von aromatischen Verbindungen, herzustellen.
- Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Herstellung von Schalen-
- 35 katalysatoren für die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, auf deren Trägermaterial eine katalytisch aktive Metalloxide enthaltende Schicht schalenförmig aufgebracht ist, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß aus einer Lösung
- 40 und/oder einer Suspension der katalytisch aktiven Metalloxide und/oder deren Vorläuferverbindungen oder diesen Vorläuferverbindungen alleine in An- oder Abwesenheit von Hilfsmitteln für die Katalysatorherstellung zunächst ein Pulver hergestellt wird, das anschließend in An- oder Abwesenheit von Hilfsmitteln für die
- 45 Katalysatorherstellung auf dem Träger nach oder ohne vorausgegangener Konditionierung, sowie nach oder ohne vorausgegangener Wärmebehandlung zur Erzeugung der katalytisch aktiven Metalloxide

schalenförmig aufgebracht und der auf diese Weise beschichtete Träger einer Wärmebehandlung zur Erzeugung der katalytisch aktiven Metalloxide oder einer Behandlung zur Entfernung flüchtiger Bestandteile unterzogen wird.

5

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, in dem die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren verwendet werden,

10 sowie die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren.

Die Aufgabe der Erfindung wird somit, kurz gefaßt, dadurch gelöst, daß aus Maische zunächst ein Vorläuferverbindungen der katalytisch aktiven Metalloxide enthaltendes Pulver erzeugt wird-
15 werden, mit demdenen anschließend der Katalysatorträger gegebenfalls unter Verwendung von Hilfsmitteln beschichtet wirdwerden. Die Beschichtung des Trägers mit einem ausschließlich, katalytisch aktive Metalloxide, jedoch keine Vorläuferverbindungen dieser Metalloxide enthaltenden Pulver ist somit nicht

20 erfindungsgemäß.

Das zur Beschichtung des Katalysatorträgers dienende, die katalytisch aktiven Metalloxide und/oder deren Vorläuferverbindungen oder diese Vorläuferverbindungen alleine enthaltende Pulver kann
25 aus der diese Bestandteile enthaltenden Maische nach verschiedenen Verfahren, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Gefrier-trocknung, vorzugsweise durch Sprühtrocknung, hergestellt werden.

In der Maische können die katalytisch aktiven Metalloxide und/
30 oder deren Vorläuferverbindungen oder diese Vorläuferverbindungen alleine als feste Partikel suspendiert sein oder gelöst vorliegen. Vorzugsweise enthält die Maische diese katalytisch aktiven Komponenten und/oder deren Vorläuferverbindungen oder diese Vorläuferverbindungen alleine in den Mengenverhältnissen, wie sie
35 später auch in der katalytisch aktiven Masse des fertigen Katalysators vorliegen sollen. Es ist aber auch möglich, dem erfindungsgemäß hergestellten, zur Beschichtung des Katalysatorträgers dienenden Pulver nach dessen Herstellung einzelne Bestandteile der katalytisch aktiven Masse nachträglich hinzuzufü-
40 gen. Außer den katalytisch aktiven Aktivmassebestandteilen und/oder deren Vorläuferverbindungen oder diesen Vorläuferverbindungen alleine kann die Maische Hilfsmittel für die Katalysatorherstellung, beispielsweise Bindemittel und/oder Porenbildner, enthalten.

45

- Zur Herstellung der Maische werden die Aktivmassebestandteile des Katalysators beispielsweise in Form ihrer Oxide, Salze, beispielsweise ihrer Nitrate, C₁-bis C₁₀-Carboxylate, Carbonate, Hydrogencarbonate, Sulfate, Hydrogensulfate, Halogenide oder
- 5 Phosphate oder als Komplexverbindungen, beispielsweise als Oxalat- oder Acetylaceton-Komplex sowie die gegebenenfalls zur Katalysatorherstellung eingesetzten Hilfsmittel in einem Lösungsmittel gelöst oder, falls dieses Stoffe im einzelnen nicht löslich sind, suspendiert. Als Lösungs- oder Suspendierungsmittel
- 10 können sowohl Wasser als auch organische Flüssigkeiten oder Mischungen des Wassers mit diesen Flüssigkeiten verwendet werden. Vorzugsweise wird Wasser oder Wasser im Gemisch mit organischen Flüssigkeiten verwendet, wobei das Mischungsverhältnis Wasser/organische Flüssigkeit im allgemeinen zwar nicht kritisch ist,
- 15 vorzugsweise aber solche Lösungsmittelgemische eingesetzt werden, die 50 oder mehr Gewichtsprozent Wasser enthalten.

- Als organische Flüssigkeiten werden vorzugsweise wasserlösliche Lösungsmittel, wie C₁- bis C₄-Alkohole, wasserlösliche Ether, z.B.
- 20 Tetrahydrofuran, Dioxan oder Ethylenglykoldimethylether, wasserlösliche Amide, z.B. Formamid, Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon, N,N-Dimethylformamid oder wasserlösliche Sulfoxide, z.B. Dimethylsulfoxid, verwendet.

- 25 Als Hilfsmittel für die Katalysatorherstellung können der Maische Bindemittel, Porenbildner und/oder temporäre Aktivitätsdämpfungsmittel zugesetzt werden.

- Unter dem Begriff Bindemittel werden hierbei Substanzen verstanden, die die Haftung der Aktivmassepulverpartikel untereinander
- 30 und/oder auf dem Trägermaterial dauerhaft oder temporär verbessern. Im erfindungsgemäßen Verfahren können als Bindemittel beispielsweise Polyole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykole oder Glycerin oder Amide, wie Formamid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Diethylformamid, N,N-Dibutylformamid, Acetamid,
- 35 Pyrrolidon oder N-Methylpyrrolidon verwendet werden.

- Als Porenbildner werden im folgenden Substanzen bezeichnet, die in der Aktivmasse durch eine Volumenänderung, beispielsweise
- 40 durch Verdampfung oder Zersetzung während der Wärmebehandlung zur Erzeugung der katalytisch aktiven Metalloxide aus deren Vorläuferverbindungen, bei der Herstellung des Schalenkatalysators, die Herausbildung einer im Vergleich zu einer Aktivmasse, bei deren Herstellung kein Porenbildner zugesetzt wurde, geänderte Porenstruktur bewirken. Als Porenbildner können im
- 45 erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise Polyole, wie Glycerin oder Polymere, wie Cellulose, Methylcellulose, Celluloseacetat

oder Stärke oder Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure oder Milchsäure oder auch Amine, wie Melamin oder Amide, wie Harnstoff eingesetzt werden. Die Art und die Menge der zuzusetzenden Hilfsmittel richtet sich im allgemeinen nach der chemischen Zusammensetzung der herzustellenden Aktivmasse des Schalenkatalysators und wird zweckmäßigerweise für die jeweils herzustellende Aktivmasse bestimmter chemischer Zusammensetzung in einem Vorversuch optimiert.

- 10 Unter dem Begriff temporäre Aktivitätsdämpfungsmittel werden oben angegebene Bindemittel oder Porenbildner oder darüber hinaus auch alle weiteren Hilfsstoffe verstanden, die für einen begrenzten Zeitraum während der Anfahrphase des mit dem Katalysator beschickten Reaktors bis zu dessen Vollastbetrieb zu einer geziel-
- 15 ten Aktivitätsverminderung und/oder zu einer Erniedrigung der hotspot-Temperaturen führen und somit die Anfahrprozedur bzw. die sich daran anschließende Beladungserhöhung des dem Katalysator zugeführten Gasstroms mit Edukt erleichtern ohne die mittlere katalytische Aktivität bzw. Selektivität zu vermindern. Diese temporären Aktivitätsdämpfungsmittel werden bei den Temperaturen,
- 20 bei denen der Oxidationsreaktor während des Anfahrens und der Beladungserhöhung betrieben wird, nach und nach zersetzt und verlieren so nach und nach ihre die Aktivität des Katalysators vermindernde Wirkung. Als temporäre Aktivitätsdämpfungsmittel können
- 25 z.B. Polyole, wie Ethylenglykol, Polymere, wie Cellulose oder Stärke, oder Amine, wie Melamin, im Katalysator enthalten sein.

Alternativ können diese Hilfsmittel auch dem aus der Maische erfindungsgemäß bereiteten Pulver zugemischt werden. Ebenso ist

30 es möglich einen Teil der Hilfsmittel der Maische und den Rest dem aus der Maische erzeugten Pulver vor oder während der Beschichtung des Katalysatorträgers mit dem Maische-Pulver zuzumischen.

- 35 Zur Herstellung des die Aktivmassebestandteile und/oder deren Vorläuferverbindungen oder diese Vorläuferverbindungen alleine enthaltenden Pulvers mittels Sprühtrocknung wird die Maische im allgemeinen zu kleinen Tröpfchen versprüht, aus denen die Flüssigkeit im Gleichstrom oder Gegenstrom mittels eines Stroms hei-
- 40 ßen Gases, wie Luft, Stickstoff, Kohlendioxid usw., vorzugsweise Luft, verdampft wird. Dabei können die getrockneten, pulverförmigen, die Aktivmassebestandteile und/oder deren Vorläuferverbindungen oder diese Vorläuferverbindungen alleine ent-
- 45 haltenden Feststoffpartikel je nach konstruktiver Ausgestaltung der Sprühtrocknungsapparatur durch Schwerkraft oder durch Zentrifugalkraft, beispielsweise mit Zyklonen, abgeschieden werden. Zur Sprühtrocknung wird im allgemeinen eine Gaseintrittstemperatur

des Trocknungsgases von 250 bis 450°C, vorzugsweise von 260 bis 350°C, eingestellt und die Zufuhr von Trocknungsgas und Maische in die Sprühtrocknungsapparatur so geregelt, daß das Trocknungsgas die Sprühtrocknungsapparatur mit einer Temperatur von im allgemeinen 100 bis 200°C, vorzugsweise 110 bis 150°C verläßt. Praktischerweise wird die Sprühtrocknung bei Atmosphärendruck ausgeführt, es kann jedoch auch vorteilhaft bei vermindertem Druck getrocknet werden. Zur Sprühtrocknung können handelsübliche Sprühtrockner verwendet werden, beispielsweise Sprühtrockner der Firma A/S Niro Atomizer, Kopenhagen.

Alternativ zur Sprühtrocknung kann die Maische mittels Gefriertrocknung zu einem Pulver getrocknet werden. Dazu wird die Maische im allgemeinen auf beispielsweise mittels flüssigem Stickstoff oder flüssiger Luft tiefgeköhlten Metallplatten oder -bändern tiefgefroren und das gefrorene Lösungsmittel aus der gefrorenen Maische bei vermindertem Druck sublimiert, wobei aus der Maische ein pulverförmiges Produkt entsteht. Zur Gefriertrocknung der Maische können handelsübliche Gefriertrocknungsanlagen, beispielsweise Gefriertrocknungsanlagen der Firma Leybold-Heraeus GmbH, Köln, eingesetzt werden.

Die durch Sprühtrocknung oder Gefriertrocknung erhaltenen Pulver können für die spätere Beschichtung des Katalysators gewünschtenfalls zusätzlich konditioniert werden, beispielsweise durch die Einstellung einer gewünschten Korngrößenverteilung der Pulverpartikel. Diese Konditionierung kann nach an sich üblichen Methoden, z.B. durch Sieben oder Windsichten, durchgeführt werden. Größere Partikel können durch Mahlen, beispielsweise in Kugelmøhlen oder Strahlmøhlen, auf die gewünschte Korngröße zerkleinert werden.

Im allgemeinen wird das erfindungsgemäß hergestellte Maische-Pulver auf Korngrößen von 0,1 bis 100 µm, vorzugsweise von 0,5 bis 80 µm und besonders bevorzugt von 1,0 bis 60 µm konditioniert.

Mit dem auf die beschriebene Weise erzeugten Maische-Pulver, das die katalytisch aktiven Metalloxide und/oder deren Vorläuferverbindungen oder diese Vorläuferverbindungen alleine sowie gegebenenfalls der Maische zugesetzte Hilfsmittel für die Katalysatorherstellung enthält, wird der Katalysatorträger in an sich herkömmlichen Beschichtungsvorrichtungen, beispielsweise Dragiertrommeln, beschichtet.

Als Trägermaterialien können praktisch alle Trägermaterialien des Standes der Technik, wie sie vorteilhaft bei der Herstellung von Schalenkatalysatoren für die Oxidation aromatischer Kohlenwasser-

stoffe zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden eingesetzt werden, Verwendung finden, beispielsweise die eingangs bei der Schilderung des Standes der Technik erwähnten Trägermaterialien. Als vorteilhafte Trägermaterialien sind insbesondere Steatit und
5 Siliciumcarbid zu nennen.

Die Form des zu beschichtenden Trägermaterials ist im allgemeinen für das erfindungsgemäße Katalysatorherstellungsverfahren nicht kritisch. Beispielsweise können Katalysatorträger in Form von Ku-
10 geln, Ringen, Tabletten, Extrudaten oder Splitt verwendet werden.

Vor der Beschichtung des Katalysatorträgers können dem Maische-Pulver Hilfsmittel für die Katalysatorherstellung, wie Bindemittel, Porenbildner oder temporäre Aktivitätsdämpfungsmittel, oder,
15 falls diese Hilfsmittel nicht schon der Maische zugesetzt wurden, eine zusätzliche Menge dieser Hilfsmittel zugemischt werden. Dieser Zusatz kann auch noch während des Beschichtungsvorgangs erfolgen.

20 Zur Beschichtung des Katalysatorträgers wird das erfindungsgemäß hergestellte Maische-Pulver im allgemeinen mit Wasser und/oder einer organischen Flüssigkeit, zweckmäßigerweise einer organischen Flüssigkeit, die als Bindemittel wirkt, vorzugsweise nur mit Wasser, vermischt. Zusätzlich können der Flüssigkeit vor der
25 Vermengung mit dem Maische-Pulver weitere Hilfsmittel zugesetzt werden. Die Zubereitung dieser Paste kann sowohl innerhalb der Beschichtungsvorrichtung in Gegenwart des Katalysatorträgers als auch separat, außerhalb der Beschichtungsvorrichtung in einer Mischvorrichtung, beispielsweise einer Rühr- oder Knetmaschine,
30 erfolgen.

Die Beschichtung des Katalysatorträgers in der Beschichtungsvorrichtung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 10 bis 50°C, vorzugsweise bei Raumtemperatur, vorgenommen.

35 Der beschichtete Katalysatorträger wird anschließend im allgemeinen bei Temperaturen von 20 bis 200°C, vorzugsweise von 20 bis 120°C getrocknet. Die Trocknung kann in der Beschichtungsvorrichtung, falls diese beheizbar ist, oder in an sich herkömmlichen
40 Trocknern vorgenommen werden. Die Trocknung kann bei Atmosphärendruck oder unter vermindertem Druck ausgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Katalysatorherstellungsverfahren ermöglicht es auch Schalenkatalysatoren herzustellen, in denen die katalytisch aktiven Bestandteile enthaltende Schale aus zwei oder
45 mehr Schichten mit definierter, unterschiedlicher Zusammensetzung an Aktivkomponenten aufgebaut ist. Hierzu wird zunächst der

- Katalysatorträger auf die vorstehend beschriebene Weise mit einer Schicht einer definierten Zusammensetzung aus den katalytisch aktiven Metalloxiden und/oder deren Vorläuferverbindungen oder diesen Vorläuferverbindungen alleine beschichtet, anschließend diese
- 5 erste Schicht vorteilhaft getrocknet und gewünschtenfalls einer Wärmebehandlung unterzogen und auf diese Schicht nach der gleichen Methodik eine zweite Schicht oder weitere Schichten aufgetragen.
- 10 Nach beendeter Trocknung werden die beschichteten Katalysatorträger im allgemeinen bei Temperaturen von 100 bis 500°C, vorzugsweise von 250 bis 450°C und besonders bevorzugt von 300 bis 400°C einer Wärmebehandlung unterzogen, wobei die in der aufgetragenen Masse enthaltenen Vorläuferverbindungen der katalytisch aktiven
- 15 Katalysatorbestandteile, insbesondere der katalytisch aktiven Metalloxide, in diese umgewandelt werden. Diese Wärmebehandlung zur Erzeugung des fertigen Katalysators kann entweder unmittelbar nach der Trocknung des beschichteten Katalysatorvorläufers in einem Ofen erfolgen, wobei der fertige Katalysator erhalten wird,
- 20 oder sie kann in situ durch Erhitzen des beschichteten und getrockneten Katalysatorvorläufers in den Reaktionsrohren des Oxidationsreaktors durchgeführt werden. Die bevorzugt anzuwendende Temperatur zur Umwandlung der Vorläuferverbindungen in die katalytisch aktiven Metalloxide ist in der Regel von der chemischen Zusammensetzung der jeweils in der aufgetragenen Masse
- 25 vorliegenden Vorläuferverbindungen abhängig, die sich bei unterschiedlichen Temperaturen zu den Metalloxiden zersetzen. Beispielsweise werden Vanadiumoxalate oder Vanadium-Carboxylat-Komplexe bereits bei deutlich tieferen Temperaturen zu Vanadium-
- 30 pentoxid umgewandelt als beispielsweise Ammoniumvanadat. Demzufolge kann die Umwandlung der Vorläuferverbindungen zu den katalytisch aktiven Metalloxiden, je nach deren Zusammensetzung, schon während des Trocknungsvorganges einsetzen. Die optimalen Trocknungs- und Wärmebehandlungsbedingungen werden folglich
- 35 zweckmäßigerweise in einem einfachen Vorversuch ermittelt.

Nach einer anderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Maische-Pulver, das die katalytisch aktiven Metalloxide und/oder deren Vorläuferverbindungen sowie gegebenenfalls Binde-

40 mittel, Porenbildner und/oder temporäre Aktivitätsdämpfungsmittel enthält,

bei den oben angegebenen Temperaturen einer Wärmebehandlung zur Erzeugung der katalytisch aktiven Katalysatorbestandteile, insbesondere der katalytisch aktiven Metalloxide, unterzogen werden,

45 bevor es auf den Katalysatorträger aufgebracht wird. Das so wärmebehandelte Maische-Pulver wird dann zweckmäßigerweise, wie angegeben, gemahlen und/oder konditioniert. Die Beschichtung des

Katalysatorträgers mit dem so behandelten Maische-Pulver kann auf die oben geschilderte Weise durchgeführt werden. Es versteht sich von selbst, daß bei dieser Verfahrensvariante eine Wärmebehandlung des beschichteten Katalysatorträgers in der Regel nicht mehr
5 erforderlich ist. Im allgemeinen braucht der beschichtete Katalysatorträger bei dieser Verfahrensweise lediglich einer Behandlung zur Entfernung flüchtiger Bestandteile, wie Wasser oder Lösungsmittel, aus der aufgetragenen Aktivmasse unterzogen werden. Diese Behandlung zur Entfernung flüchtiger Bestandteile kann
10 im allgemeinen bei Temperaturen von 20 bis 200°C, vorzugsweise von 20 bis 120°C, bei Atmosphärendruck oder unter vermindertem Druck durchgeführt werden.

Die durchschnittliche Schichtdicke der Aktivmasse der erfindungs-
15 gemäß hergestellten Schalenkatalysatoren zur Gasphasenoxidation aromatischer Verbindungen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden beträgt im allgemeinen 10 bis 250µm, vorzugsweise 50 bis 200µm und besonders bevorzugt 70 bis 150µm. Die Aktivmasse der erfindungsgemäß hergestellten Schalenkatalysatoren hat im allge-
20 meinen eine BET-Oberfläche von 1 bis 100m²/g, vorzugsweise von 5 bis 50m²/g und besonders bevorzugt von 7 bis 30m²/g, bestimmt nach dem Verfahren von Brunauer et al, J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938). Das Porenvolumen der Aktivmasse, bestimmt nach dem Verfahren der Quecksilber-Porosimetrie, beträgt im allgemeinen 0,1
25 bis 2,5ml/g, vorzugsweise 0,2 bis 1,5 ml/g und besonders bevorzugt 0,3 bis 1,1ml/g für die Poren mit Porendurchmessern von 1,7 bis 400nm.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Schalenkataly-
30 satoren zur Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden kann praktisch zur Herstellung aller Schalenkatalysatoren für diesen Zweck benutzt werden. Insbesondere können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Schalenkatalysatoren mit besonders vorteilhaften Eigen-
35 schaften hergestellt werden, die in ihrer katalytisch aktiven Masse neben Titandioxid in seiner Anastasmodifikation, oxidische Verbindungen des Vanadiums, insbesondere Vanadiumpentoxid (V₂O₅), sowie gewünschtenfalls oxidische Promotoren, beispielsweise auf der Basis von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Thallium,
40 Aluminium, Zirkonium, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Zinn, Silber, Kupfer, Chrom, Molybdän, Wolfram, Iridium, Tantal, Niob, Arsen, Antimon, Cer und/oder von Phosphor enthalten und in denen die katalytisch aktive Masse schalenförmig auf einem Katalysator-
träger aus z.B. Quarz, Porzellan, Magnesiumoxid, Siliciumcarbid,
45 Zinndioxid, Rutil, Tonerde, Aluminiumsilikat, Magnesiumsilikat (Steatit), Zirkoniumsilikat, Cersilikat oder Mischungen dieser Trägermaterialien aufgebracht ist. Beispielsweise können mit dem

erfindungsgemäßen Verfahren Schalenkatalysatoren mit chemischen Zusammensetzungen, wie sie in DE-A 2546268, EP-A 286448, DE-A 25 47 624, DE-A 294816336, EP-A 163231 oder DE-A 2830765 beschrieben sind und auf die hiermit bezüglich der Einzelheiten betreffend deren chemische Zusammensetzung Bezug genommen wird, hergestellt werden, wobei die erfindungsgemäß hergestellten Schalenkatalysatoren gegenüber diesen, auf herkömmliche Weise hergestellten Schalenkatalysatoren bezüglich Ausbeute, Selektivität und/oder Anfahrverhalten erheblich verbesserte katalytische Eigenschaften haben. Die Ursache hierfür ist nicht bekannt. Möglicherweise wird infolge der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten makroskopischen Struktur der Aktivmasseschale und/oder der variierten Aktivmassenzusammensetzung der Zugang des Edukts zu den katalytisch aktiven Zentren in dieser Aktivmasse erleichtert und gleichzeitig eine schnellere Abdiffusion des gebildeten Produkts aus der Aktivmasseschale ermöglicht, bevor dieses an den katalytisch aktiven Zentren weiter oxidativ abgebaut wird. Zusätzlich kann die geringe Flüchtigkeit mancher Hilfsmittel insbesondere der temporären Aktivitätsdämpfungsmittel dazu führen, daß diese nur langsam und vollständig erst im Verlaufe des Anfahrens des Reaktors bis zu dessen Vollastbetrieb entfernt werden und somit durch Blockierung von Aktivzentren die Katalysatoraktivität zunächst verringern. Bei diesen Versuchen der Erklärung der vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Katalysatoren handelt es sich jedoch nur um eine reine Vermutung, da eine genaue Erfassung dieser Sachverhalte praktisch nicht möglich ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren für die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Festbett bei erhöhter Temperatur und mittels einem oder mehreren in Schichten in Reaktor angeordneten Schalenkatalysatoren, auf deren Trägermaterial eine katalytisch aktive Metalloxide enthaltende Schicht schalenförmig aufgebracht ist, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man mindestens einen Schalenkatalysator verwendet, der durch Beschichten eines Trägers mit einem Pulver, das aus einer Lösung und/oder einer Suspension der katalytisch aktiven Metalloxide und/oder deren Vorläuferverbindungen oder dieser Vorläuferverbindungen alleine in An- oder Abwesenheit von Hilfsmitteln für die Katalysatorherstellung hergestellt worden ist, in An- oder Abwesenheit von Hilfsmitteln für die Katalysatorherstellung, nach oder ohne vorausgegangener Konditionierung des Pulvers und einer anschließenden Wärmebehandlung oder einer Behandlung zur Entfer-

nung flüchtiger Bestandteile des so beschichteten Trägers, hergestellt worden ist.

Die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren werden vorzugsweise zur Gasphasenoxidation aromatischer C₆- bis C₁₀-Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, den Xylolen, insbesondere ortho-Xylol, Toluol, Naphthalin oder Durool (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden wie Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Benzoesäure und/oder Pyromellithsäuredianhydrid, verwendet. Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol eingesetzt.

Zu diesem Zweck werden die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren in von außen auf die Reaktionstemperatur, beispielsweise mittels Salzschnmelzen, thermostatisierte Reaktionsrohre gefüllt und über die so bereitete Katalysatorschüttung das Reaktionsgas bei Temperaturen von im allgemeinen 300 bis 450°C, vorzugsweise von 320 bis 420°C und besonders bevorzugt von 340 bis 400°C und bei einem Überdruck von im allgemeinen 0,1 bis 2,5bar, vorzugsweise von 0,3 bis 1,5 bar mit einer Raumgeschwindigkeit von im allgemeinen 750 bis 5000 h⁻¹ geleitet.

Das dem Katalysator zugeführte Reaktionsgas wird im allgemeinen durch Vermischen von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, das außer Sauerstoff noch geeignete Reaktionsmoderatoren und/oder Verdünnungsmittel, wie Dampf, Kohlendioxid und/oder Stickstoff, enthalten kann, mit dem zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoff erzeugt, wobei das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas im allgemeinen 1 bis 100 mol-%, vorzugsweise 2 bis 50 mol-% und besonders bevorzugt 10 bis 30mol-% Sauerstoff, 0 bis 30 mol-%, vorzugsweise 0 bis 10 mol-% Wasserdampf sowie 0 bis 50 mol-%, vorzugsweise 0 bis 1 mol-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff, enthalten kann. Zur Erzeugung des Reaktionsgases wird das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas, im allgemeinen mit 5g bis 120g je Nm³ Gas, vorzugsweise 60 bis 120 g/Nm³ Gas und besonders bevorzugt, 80 bis 115 g/Nm³ Gas des zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoffs beschickt.

Vorteilhaft wird die Gasphasenoxidation so durchgeführt, daß man zwei oder mehr Zonen, vorzugsweise zwei Zonen der im Reaktionsrohr befindlichen Katalysatorschüttung auf unterschiedliche Reaktionstemperaturen thermostatisiert, wozu beispielsweise Reaktoren mit getrennten Salzbadern, wie sie in DE-A 2201528 oder DE-A 2830765 beschrieben sind, eingesetzt werden können. Wird die Umsetzung in zwei Reaktionszonen durchgeführt, wie in DE-A 4013051 beschrieben, wird im allgemeinen die zum Gaseintritt

des Reaktionsgases hin gelegene Reaktionszone, welche im allgemeinen 30 bis 80 mol-% des gesamten Katalysatorvolumens umfaßt, auf eine um 1 bis 20°C, vorzugsweise um 1 bis 10°C und insbesondere um 2 bis 8°C höhere Reaktionstemperatur als die zum Gas-

5 austritt hingeleogene Reaktionszone thermostatisiert. Alternativ kann die Gasphasenoxidation auch ohne Aufteilung in Temperaturzonen bei einer Reaktionstemperatur durchgeführt werden. Unabhängig von der Temperaturstrukturierung erweist sich das Verfahren als besonders vorteilhaft, wenn in den oben angegebenen Reaktions-

10 onszonen der Katalysatorschüttung Katalysatoren eingesetzt werden, die sich in ihrer katalytischen Aktivität und/oder chemischen Zusammensetzung ihrer Aktivmasse unterscheiden. Vorzugsweise wird bei Anwendung zweier Reaktionszonen in der ersten, also zum Gaseintritt des Reaktionsgases hin gelegenen Reaktions-

15 zone, ein Katalysator eingesetzt, der im Vergleich zum Katalysator, welcher sich in der zweiten, also zum Gasaustritt hin gelegenen Reaktionszone, befindet, eine etwas geringere katalytische Aktivität hat. Im allgemeinen wird in der ersten Reaktionszone ein in seiner katalytisch aktiven Masse mit Alkalimetalloxiden

20 dotierter und in der zweiten Reaktionszone ein mit Phosphorverbindungen dotierter Katalysator eingesetzt. Die Zusammensetzung Alkalimetalloxid-dotierter Schalenkatalysatoren wird z.B. in DE-A 2436009, die Zusammensetzung Phosphorhaltiger Schalenkatalysatoren beispielsweise in DE-A 1769998 beschrieben, auf die

25 im Hinblick auf weitere Einzelheiten der chemischen Zusammensetzung der Einfachheit halber Bezug genommen wird.

Im allgemeinen wird die Umsetzung durch die Temperatureinstellung so gesteuert, daß in der ersten Zone der größte Teil des im Reak-

30 tionsgas enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffs bei maximaler Ausbeute umgesetzt wird. Vorzugsweise wird der aromatische Kohlenwasserstoff in der ersten Reaktionszone nahezu vollständig bei maximaler Ausbeute umgesetzt.

35 Wird das erfindungsgemäße Verfahren unter Anwendung mehrerer Reaktionszonen, in denen sich unterschiedliche Katalysatoren befinden, durchgeführt, so können in allen Reaktionszonen, die erfindungsgemäß hergestellten Schalenkatalysatoren eingesetzt werden. Es können aber im allgemeinen bereits erhebliche Vorteile

40 gegenüber herkömmlichen Verfahren erzielt werden, wenn nur in einer der Reaktionszonen der Katalysatorschüttung, beispielsweise der ersten Reaktionszone, ein erfindungsgemäß hergestellter Schalenkatalysator verwendet wird und in den übrigen Reaktionszonen, beispielsweise der zweiten oder letzten Reaktionszone auf

45 herkömmliche Weise hergestellte Schalenkatalysatoren benutzt werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren als Edukt eingesetzten Kohlenwasserstoffe sind Bestandteile des Erdöls und werden aus diesen bei der Erdölraffination gewonnen.

- 5 Phthalsäureanhydrid (PSA) wird weltweit in großem Umfang hergestellt. PSA ist Ausgangsmaterial zur Herstellung von Weichmachern, wie Dioctylphthalat. Pyromellithsäuredianhydrid wird als Monomer zur Herstellung von Polyimiden benutzt.

10 Beispiele

Beispiel 1

Herstellung des Schalenkatalysators Ia - erfindungsgemäß

15

Aus einer Suspension, bestehend aus 250,0g Anatas, der eine BET-Oberfläche von 20m²/g hatte (Analyse: Ti: 59,8 Gew.-%; S: 0,18 Gew.-%; P: 0,09 Gew.-%; Nb: 0,26 Gew.-%; K: 0,008 Gew.-%; Na: 0,02 Gew.-%; Zr: 0,007 Gew.-%; Pb: 0,011 Gew.-%; W: 0,02

20

Gew.-%; Sb: 0,01 Gew.-%), 18,1g Vanadyloxalat, 1,43g Cäsiumsulfat, 940g Wasser und 122g Formamid wurden in einem Sprühtrockner bei einer Gaseintrittstemperatur von 280°C und einer Gasaustrittstemperatur des Trocknungsgases (Luft) von 120°C 270g Pulver mit einer Partikelgröße von 3 bis 60µm für 90 Gew.-% des Pulvers her-

25

gestellt. 700g Steatit- (Magnesiumsilikat) Ringe mit einem äußeren Durchmesser von 8mm, einer Länge von 6mm und einer Wandstärke von 1,5mm wurden in einer Dragiertrommel bei 20°C während 20 Minuten mit 78g des Pulvers unter Zusatz von 56g eines 30 Gew.-% Wasser/70 Gew.-% Glycerin-Gemisches beschichtet. Anschließend wurde

30

der so beschichtete Katalysatorträger bei 100°C getrocknet.

Das Gewicht der so aufgetragenen katalytisch aktiven Masse betrug nach Wärmebehandlung bei 400°C für 1/2h 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Katalysators.-Die aufgebrachte, katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, bestand aus

35

0,40 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 4,0 Gew.-% Vanadium (berechnet als V₂O₅) und 95,6 Gew.-% Titandioxid.

Beispiel 2

40

Herstellung des Schalenkatalysators Ib - erfindungsgemäß

Der Katalysator wurde wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt, wobei jedoch 78 g des Pulvers mit 56g eines 43 Gew.-% Wasser/43 Gew.-% Glycerin/13 Gew.-% Oxalsäure-Gemisches auf den Träger aufgetragen wurden.

45

Beispiel 3

Herstellung des Schalenkatalysators Ic - erfindungsgemäß

- 5 Der Katalysator wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt, wobei jedoch 78g des Pulvers zunächst mit 4,1g Melamin vermischt und anschließend auf den Träger aufgetragen wurden.

Beispiel 4

10

Herstellung des Schalenkatalysators Id - erfindungsgemäß

- Der Katalysator wurde wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt, wobei jedoch ein Sprühpulver mit geändertem Vanadium-Gehalt Verwendung fand. Dabei wurden zunächst 39g eines analog Beispiel 1 hergestellten Pulvers (Herstellung unter Verwendung von 22,6g Vanadyloxalat anstelle von 18,1g) mit 5,0 Gew.-% Vanadium-Gehalt (berechnet als V_2O_5) und daran anschließend 39g eines analog Beispiel 1 hergestellten Pulvers (Herstellung unter Verwendung von 13,6g Vanadyloxalat anstelle von 18,1g) mit 3,0 Gew.-% Vanadium-Gehalt (berechnet als V_2O_5) auf den Träger aufgetragen.

Beispiel 5

25

Herstellung des Schalenkatalysators Ie - Vergleich

- 700g Steatit-Ringe mit einem äußeren Durchmesser von 8mm, einer Länge von 6mm und einer Wandstärke von 1,5mm wurden in einer Dragiertrommel auf 210°C erhitzt und mit einer Suspension aus 250,0g Anatas einer Oberfläche von 20m²/g, 18,1g Vanadyloxalat, 1,43g Cäsiumcarbonat, 940g Wasser und 122g Formamid solange besprüht, bis das Gewicht der auf diese Weise aufgetragenen Schicht 10% des Gesamtgewichts des fertigen Schalenkatalysators entsprach.

- Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, bestand aus 0,40 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 4,0 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5) und 95,6 Gew.-% Titandioxid. Zur Beschichtung wurden 580g Maische benötigt, d.h. ca. 31% der versprühten Maische gingen beim Auftragen durch Austrag verloren.

Beispiel 6

45

Herstellung von Katalysator II - nicht erfindungsgemäß

700g Steatit- (Magnesiumsilikat) Ringe mit einem äußeren Durchmesser von 8mm, einer Länge von 6mm und einer Wandstärke von 1,5mm wurden in einer Dragiertrommel auf 210° erhitzt und mit einer Suspension aus 400,0g Anatas mit einer BET-Oberfläche von 20m²/g, 57,6g Vanadyloxalat, 14,4g Antimontrioxid, 2,5g Ammoniumhydrogenphosphat, 0.65g Cäsiumsulfat, 618g Wasser und 128g Formamid besprüht, bis das Gewicht der aufgetragenen Schicht 10,5% des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators entsprach.

Die auf diese Weise aufgebraachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, bestand aus 0,15 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 7,5 Gew.-% Vanadium (berechnet als V₂O₅), 3,2 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb₂O₃), 0,1 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und 89,05 Gew.-% Titandioxid.

15 Beispiele 7-10

Herstellung von Phthalsäureanhydrid - erfindungsgemäß

In ein 3,85 m langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 25 mm wurden in den einzelnen Versuchen jeweils eine Schüttung von 1,60 m Höhe eines der Katalysatoren Ia bis Id und darauf eine Schüttung von 1,30 m Höhe des Katalysators II gefüllt. Das mit den Katalysatoren befüllte Eisenrohr wurde so installiert, daß die Katalysatoren Ia bis Id jeweils zum Gaseintritt hin gelegen waren, also mit dem Eduktgas zuerst in Berührung kamen. Das Eisenrohr wurde mittels einer Salzsäurethermostatisiert. Durch das Rohr wurden stündlich, von oben nach unten, 4,0 Nm³ Luft mit einer kontinuierlich steigenden Beladung an 98,5 Gew.-%igem o-Xylol von anfangs 0 bis am Ende 80 g o-Xylol/Nm³ Luft bei einem Überdruck von ca. 0,4 (± 0,05) bar geleitet. Dabei wurden die in der folgenden Tabelle zusammengefaßten Ergebnisse erhalten.

Beispiel: Katalysator-kombination	Salzbadtemperatur (°C)	max. PSA-Ausbeute (Gew.-%)	Anfahrzeit (d)
7:Ia/II	356	113,2	17
8:Ib/II	351	114,2	24
9:Ic/II	355	113,8	10
10:Id/II	355	114,4	16

In der Tabelle bedeuten:
PSA - Phthalsäureanhydrid

$$\text{max. PSA-Ausbeute in Gew.-%} = \frac{\text{PSA-Menge in Gramm} \cdot 100}{\text{Eingesetzte Menge an reinem o-Xylol in Gramm}}$$

- 5 Anfahrzeit - die zur Erhöhung der o-Xylol-Beladung von 0 auf 80 g o-Xylol/Nm³ Luft benötigten Tage

Beispiel 11

- 10 Herstellung von PSA - Vergleich

Beispiel 11 wurde analog den Beispielen 7-10 mit dem Unterschied ausgeführt, daß an Stelle der erfindungsgemäßen Katalysatoren 15 Ia-Id eine 1,60m hohe Schüttung des nach Beispiel 5 zum Vergleich hergestellten Katalysators Ie in das Reaktionsrohr gefüllt wurde. Die maximale Ausbeute an PSA, bezogen auf 100%iges o-Xylol, betrug bei 350°C 113,9 Gew.-% bei einer Anfahrzeit von 26d.

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die
5 katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwas-
serstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden,
auf deren Trägermaterial eine katalytisch aktive Metalloxi-
de enthaltende Schicht schalenförmig aufgebracht ist, dadurch
10 gekennzeichnet, daß aus einer Lösung und/oder einer
Suspension der katalytisch aktiven Metalloxi-
de und deren Vorläuferverbindungen oder allein dieser Vorläufer-
verbindungen in An- oder Abwesenheit von Hilfsmitteln für die
Katalysatorherstellung zunächst ein Pulver hergestellt wird,
15 das anschließend in An- oder Abwesenheit von Hilfsmitteln für
die Katalysatorherstellung auf dem Träger nach oder ohne vor-
ausgegangener Konditionierung, ohne vorausgegangene Wärmebe-
handlung zur Erzeugung der katalytisch aktiven Metalloxi-
de schalenförmig aufgebracht und der auf diese Weise beschich-
tete Träger einer Wärmebehandlung zur Erzeugung der kataly-
20 tisch aktiven Metalloxi-
de unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwei
oder mehrere Pulver verschiedener Zusammensetzung, herge-
25 stellt nach Anspruch 1, in An- oder Abwesenheit von Hilfsmit-
teln für die Katalysatorherstellung auf dem Träger nach oder
ohne vorausgegangener Konditionierung sowie nach oder ohne
vorausgegangener Wärmebehandlung zur Erzeugung der kataly-
tisch aktiven Metalloxi-
30 de sequentiell schalenförmig aufge-
bracht werden und der auf diese Weise beschichtete Träger
einer Wärmebehandlung zur Erzeugung der katalytisch aktiven
Metalloxi-
de oder einer Behandlung zur Entfernung flüchtiger
Bestandteile unterzogen wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeich-
35 net, daß die katalytisch aktiven Metalloxi-
de und deren Vorläuferverbindungen oder allein diese Vorläufer-
verbindungen und gegebenenfalls Hilfsmittel zur Katalysator-
herstellung enthaltende Pulver aus einer Lösung und/oder
Suspension dieser Verbindungen durch Sprühtrocknung oder
40 Gefriertrocknung hergestellt wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösung oder Suspension der katalytisch aktiven Metalloxide und deren Vorläuferverbindungen, oder der Vorläuferverbindungen alleine, oder dem aus dieser Lösung oder Suspension erzeugten Pulver als Hilfsmittel zur Katalysatorherstellung Bindemittel und/oder Porenbildner und/oder temporäre Aktivitätsdämpfungsmittel zugesetzt werden.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß der durch Beschichten des Trägers mit dem die katalytisch aktiven Metalloxide und deren Vorläuferverbindungen oder die Vorläuferverbindungen alleine sowie gegebenenfalls Hilfsmittel zur Katalysatorherstellung enthaltenden Pulver hergestellte Schalenkatalysator vor seiner Verwendung einer Wärmebehandlung bei 250 bis 450°C unterzogen wird.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als katalytisch aktive Metalloxide und als deren Vorläuferverbindungen neben Titandioxid des Anatastyps und Vanadiumverbindungen Oxide oder Vorläuferverbindungen der Oxide der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle, des Thalliums, Aluminiums, Zirkoniums, Eisens, Nickels, Kobalts, Mangans, Zinns, Silbers, Kupfers, Chroms, Molybdäns, Wolframs, Iridiums, Tantals, Niobs, Arsens, Antimons, Cers und/oder des Phosphors auf einen Träger aus Quarz, Porzellan, Magnesiumoxid, Siliciumcarbid, Zinnoxid, Rutil, Tonerde, Aluminiumsilikat, Magnesiumsilikat, Zirkoniumsilikat und/oder Cersilikat aufbringt.
7. Verfahren für die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Festbett bei erhöhter Temperatur und mittels einem oder mehreren in Schichten im Reaktor angeordneten Schalenkatalysatoren auf deren Trägermaterial eine Schicht aus katalytisch aktiven Metalloxiden schalenförmig aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens einen Schalenkatalysator verwendet, der nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 hergestellt worden ist.
8. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man o-Xylol oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid oxidiert.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Durol zu Pyromellithsäuredianhydrid oxidiert.

10. Schalenkatalysatoren für die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden auf deren Trägermaterial aus Quarz, Porzellan, Magnesiumoxid, Siliciumcarbid, Zinnoxid, Rutil, Tonerde, Aluminiumsilikat, Magnesiumsilikat, Zirkoniumsilikat und/oder Cersilikat eine Schicht katalytisch aktiven Metalloxide schalenförmig aufgebracht ist, welche neben Titandioxid des Anatastyps und Vanadiumpentoxid Oxide der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle, des Thalliums, Aluminiums, Zirkoniums, Eisens, Nickels, Kobalts, Mangans, Zinns, Silbers, Kupfers, Chroms, Molybdäns, Wolframs, Iridiums, Tantals, Niobs, Arsens, Antimons, Cers und/oder des Phosphors enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der Schalenkatalysator nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 hergestellt worden ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/00778

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J37/02 C07C51/255

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 293 859 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 7 December 1988 see examples I-1-1, I-1-2, ---	1-6, 10
X	US 3 926 846 A (ONO TETSUJI ET AL) 16 December 1975 see example 1 ---	1-10
X	US 5 116 586 A (BAACKE MICHAEL ET AL) 26 May 1992 see column 10, line 26 - column 10, line 44; examples ---	1-5
X	EP 0 497 037 A (ENGELHARD CORP) 5 August 1992 see examples 1-3 ---	1-5
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 June 1998

Date of mailing of the international search report

03/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schwaller, J-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/00778

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 714 700 A (BASF AG) 5 June 1996 cited in the application -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/00778

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0293859 A	07-12-1988	AU 611693 B	20-06-1991
		AU 1862788 A	04-01-1990
		CN 1031488 A, B	08-03-1989
		CS 8803865 A	12-09-1990
		DE 3867912 A	05-03-1992
		JP 1085139 A	30-03-1989
		JP 1854454 C	07-07-1994
		SU 1833201 A	07-08-1993
		US 4892856 A	09-01-1990
US 3926846 A	16-12-1975	NONE	
US 5116586 A	26-05-1992	DE 3841990 A	21-06-1990
		AT 112697 T	15-10-1994
		AU 620479 B	20-02-1992
		AU 4672189 A	21-06-1990
		CA 2005412 A	14-06-1990
		DE 58908501 D	17-11-1994
		DK 628589 A	15-06-1990
		EP 0376025 A	04-07-1990
		JP 2194819 A	01-08-1990
		JP 7100132 B	01-11-1995
		SU 1829954 A	23-07-1993
EP 0497037 A	05-08-1992	US 5082814 A	21-01-1992
		AT 116677 T	15-01-1995
		AU 639146 B	15-07-1993
		AU 8566591 A	06-08-1992
		CA 2052791 A	01-08-1992
		DE 69106491 D	16-02-1995
		DE 69106491 T	01-06-1995
		DK 497037 T	19-06-1995
		ES 2066370 T	01-03-1995
		JP 4310239 A	02-11-1992
		MX 9101718 A, B	01-07-1992
		US 5228980 A	20-07-1993
EP 0714700 A	05-06-1996	DE 4442346 A	30-05-1996
		CA 2163834 A	30-05-1996
		CN 1131583 A	25-09-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 98/00778

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0714700 A		CZ 9503112 A	16-07-1997
		JP 8252464 A	01-10-1996
		SG 33603 A	18-10-1996
		US 5677261 A	14-10-1997
<hr/>			

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00778

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B01J37/02 C07C51/255

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Rechnerischer Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 293 859 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 7.Dezember 1988 siehe Beispiele I-1-1, I-1-2, ---	1-6, 10
X	US 3 926 846 A (ONO TETSUJI ET AL) 16.Dezember 1975 siehe Beispiel 1 ---	1-10
X	US 5 116 586 A (BAACKE MICHAEL ET AL) 26.Mai 1992 siehe Spalte 10, Zeile 26 - Spalte 10, Zeile 44; Beispiele ---	1-5
X	EP 0 497 037 A (ENGELHARD CORP) 5.August 1992 siehe Beispiele 1-3 ---	1-5

	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist.

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nachliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10. Juni 1998

03/07/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schwaller, J-M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00778

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 714 700 A (BASF AG) 5.Juni 1996 in der Anmeldung erwähnt -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00778

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0293859 A	07-12-1988	AU 611693 B	20-06-1991
		AU 1862788 A	04-01-1990
		CN 1031488 A,B	08-03-1989
		CS 8803865 A	12-09-1990
		DE 3867912 A	05-03-1992
		JP 1085139 A	30-03-1989
		JP 1854454 C	07-07-1994
		SU 1833201 A	07-08-1993
US 3926846 A	16-12-1975	US 4892856 A	09-01-1990
		KEINE	
US 5116586 A	26-05-1992	DE 3841990 A	21-06-1990
		AT 112697 T	15-10-1994
		AU 620479 B	20-02-1992
		AU 4672189 A	21-06-1990
		CA 2005412 A	14-06-1990
		DE 58908501 D	17-11-1994
		DK 628589 A	15-06-1990
		EP 0376025 A	04-07-1990
		JP 2194819 A	01-08-1990
		JP 7100132 B	01-11-1995
		SU 1829954 A	23-07-1993
EP 0497037 A	05-08-1992	US 5082814 A	21-01-1992
		AT 116677 T	15-01-1995
		AU 639146 B	15-07-1993
		AU 8566591 A	06-08-1992
		CA 2052791 A	01-08-1992
		DE 69106491 D	16-02-1995
		DE 69106491 T	01-06-1995
		DK 497037 T	19-06-1995
		ES 2066370 T	01-03-1995
		JP 4310239 A	02-11-1992
		MX 9101718 A,B	01-07-1992
		US 5228980 A	20-07-1993
EP 0714700 A	05-06-1996	DE 4442346 A	30-05-1996
		CA 2163834 A	30-05-1996
		CN 1131583 A	25-09-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00778

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0714700 A		CZ 9503112 A	16-07-1997
		JP 8252464 A	01-10-1996
		SG 33603 A	18-10-1996
		US 5677261 A	14-10-1997
